

5 Beschreibung

A) 1 bis 98,5 Gew.-% mindestens eines Polyarylenethersulfons,

10

C) 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens eines Polyarylenethersulfons,

15

20

25

30

enthalten, wobei die Gewichtsprozentage der Komponenten A bis F zu-

35 sammen 100 % ergeben.

40 teile, Folien und Fasern aus den erfindungsgemäßen Formmassen.

45 cherweise gegenüber reinen Polyarylenethersulfonen verbesserte Fließeigenschaften auf, aufgrund der Unverträglichkeit von Poly-

arylenethersulfonen und Polyamiden ist die Zähigkeit dieser Formmassen jedoch unbefriedigend.

Formmassen mit verbesserter Verträglichkeit von Polyarylenethersulfonen und Polyamiden und einer dadurch bedingten höheren Zähigkeit wurden ebenfalls beschrieben. Diese Formmassen enthalten Polyarylenethersulfone mit Anhydridendgruppen als Verträglichkeitsvermittler, die beispielsweise über Estergruppen (siehe EP-A1 613 916) oder über Sauerstoffatome (siehe WO 97/04018) mit der Polyarylenethersulfonkette verknüpft sind.

Nachteilig bei diesen Formmassen ist, daß eine relativ große Menge anhydridterminierter Polyarylenethersulfone als Verträglichkeitsvermittler eingesetzt werden muß, was zum einen zu höheren Kosten führt und zum anderen zu Korrosionsproblemen an den Formgebungswerkzeugen bei den für die Verarbeitung dieser Formmassen nötigen hohen Temperaturen führen kann.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, thermoplastische Formmassen auf Basis von Polyarylenethersulfonen und Polyamiden zur Verfügung zu stellen, die gegenüber den bekannten Formmassen schon bei deutlich verringerten Anteilen von Anhydridendgruppen als Verträglichkeitsvermittler eine vergleichbar gute Verträglichkeit von Polyarylenethersulfon und Polyamid und somit eine vergleichbar gute Zähigkeit aufweisen, beziehungsweise die bei vergleichbar hohen Anteilen von Anhydridendgruppen als Verträglichkeitsvermittlern eine gegenüber den bekannten Formmassen verbesserte Verträglichkeit von Polyarylenethersulfon und Polyamid und somit eine verbesserte Zähigkeit aufweisen.

Diese Aufgabe wird von den eingangs definierten Formmassen, die im folgenden näher beschrieben sind, erfüllt.

Komponente A

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten die Komponente A in Mengen von 1 bis 98,5 insbesondere von 5 bis 94 Gew.-%, und besonders bevorzugt von 10 bis 88 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F.

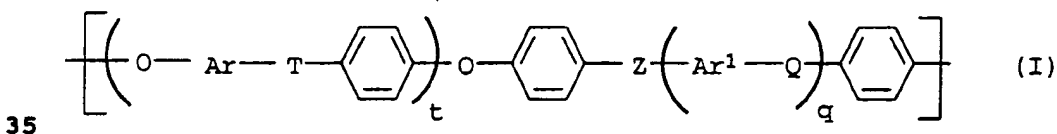
Als Komponente A wird erfindungsgemäß ein Polyarylenethersulfon eingesetzt. Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Polyarylenethersulfonen als Komponente A eingesetzt werden.

3

Die Arylengruppen der Polyarylenethersulfone A können gleich oder verschieden sein und unabhängig voneinander einen aromatischen Rest mit 6 bis 18 C-Atomen bedeuten. Beispiele geeigneter Arylenreste sind Phenylen, Bisphenylen, Terphenylen, 1,5-Naphthylen, 1,6-Naphthylen, 1,5-Anthrylen, 9,10-Anthrylen oder 2,6-Anthrylen. Darunter werden 1,4-Phenylen und 4,4'-Biphenylen bevorzugt. Vorzugsweise sind diese aromatischen Reste nicht substituiert. Sie können jedoch einen oder mehrere Substituenten tragen. Geeignete Substituenten sind beispielsweise Alkyl-, Arylalkyl-, Aryl-, Nitro-, Cyano- oder Alkoxygruppen sowie Heteroaromaten wie Pyridin und Halogenatome. Zu den bevorzugten Substituenten zählen Alkylreste mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Hexyl, i-Hexyl, C₁- bis C₁₀-Alkoxyreste wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, n-Butoxy, Arylreste mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen wie Phenyl oder Naphthyl sowie Fluor und Chlor.

Des weiteren sind Substituenten bevorzugt, die durch Reaktion der Polyarylenethersulfone mit einer reaktiven Verbindung, die neben einer C-C-Doppel- oder -Dreifachbindung eine bzw. mehrere Carboxyl-, Carbonsäure-, Carboxylat-, Säureanhydrid, Säureamid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppen enthält, erhältlich sind. Die Arylengruppen der Polyarylenethersulfone können neben -SO₂-, z.B. über -O-, -S-, -SO-, -CO-, -N=N-, -COO-, einen Alkylrest, der gewünschtenfalls substituiert sein kann, oder eine chemische Bindung miteinander verknüpft sein.

Bevorzugte erfindungsgemäß brauchbare Polyarylenethersulfone (Komponente A) sind aufgebaut aus wiederkehrenden Einheiten der Formel I



worin

t und q unabhängig voneinander für 0, 1, 2 oder 3 stehen,

Q, T, und Z unabhängig voneinander jeweils eine chemische Bindung oder eine Gruppe, ausgewählt unter -O-, -S-, -SO₂-, S=O, C=O, -N=N-, -R^aC=CR^b- und -CR^cCR^d-, bedeuten, wobei

4

- R^a und R^b unabhängig voneinander jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{12} -Alkylgruppe stehen und
- 5 R^c und R^d unabhängig voneinander jeweils für ein Wasserstoffatom oder eine C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_1 - C_{12} -Alkoxy- oder C_6 - C_{18} -Arylgruppe stehen, wobei R^c und R^d , wenn sie für eine Alkyl-, Alkoxy- oder Arylgruppe stehen, unabhängig voneinander mit Fluor- und/oder Chloratomen substituiert sein können oder wobei R^c und R^d zusammen mit dem C-Atom an das sie gebunden sind, eine C_3 - C_{12} -Cycloalkylgruppe bilden können, die mit einer oder mehreren C_1 - C_6 -Alkylgruppen substituiert sein kann,
- 10
- 15 mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen T, Q und Z für $-SO_2-$ steht und, wenn t und q für 0 stehen, Z für $-SO_2-$ steht,
- 20 Ar und Ar^1 unabhängig voneinander jeweils für eine C_6 - C_{18} -Arylengruppe steht, wobei diese mit C_1 - C_{12} -Alkyl-, C_6 - C_{18} -Aryl-, C_1 - C_{12} -Alkoxygruppen oder Halogenatomen substituiert sein kann.

Es können auch verschiedene Einheiten der Formel I statistisch
25 oder in Blöcken verteilt im Polyarylenethersulfon vorliegen.

Bevorzugt sind die Polyarylenethersulfone A linear. Die Polyarylenethersulfone A können aber auch kettenverzweigende Einheiten enthalten, die durch den Einbau von Verbindungen mit drei oder
30 mehr als drei funktionellen Gruppen, die unter den Bedingungen der Polyarylenethersulfonsynthese substituierbar sind, gebildet werden (für eine nähere Beschreibung der verzweigenden Einheiten und der Herstellung verzweigter Polyarylenethersulfone wird hiermit auf die folgende Beschreibung der Komponenten C, C' und Ver-
35 bindung X verwiesen).

Die Herstellung erfindungsgemäß brauchbarer Polyarylenethersulfone A, beispielsweise durch Kondensation aromatischer Bishalogenverbindungen und den Alkalidoppelsalzen aromatischer Bisphe-
40 nole, kann beispielsweise in Anlehnung an GB 1 152 035 und US 4,870,153 erfolgen, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Geeignete Verfahrensbedingungen zur Synthese von Polyarylenethersulfonen sind beispielsweise in EP-A- 0 113 112 und EP-A- 0 135 130 beschrieben. Besonders geeignet ist die Umsetzung
45 der Monomeren in aprotischen polaren Lösungsmitteln in Gegenwart von wasserfreiem Alkalicarbonat. Eine besonders bevorzugte Kombination ist N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel und Kaliumcarbo-

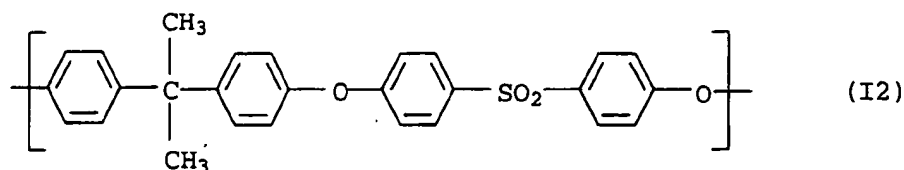
5

nat als Katalysator. Die Umsetzung in der Schmelze ist ebenfalls bevorzugt. Beispiele für geeignete Polyarylenethersulfone A sind solche, mit mindestens einer der folgenden wiederkehrenden Struktureinheiten I₁ bis I₁₅:

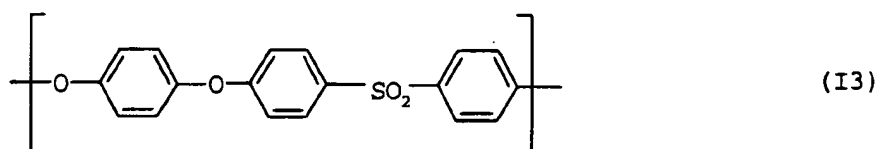
5



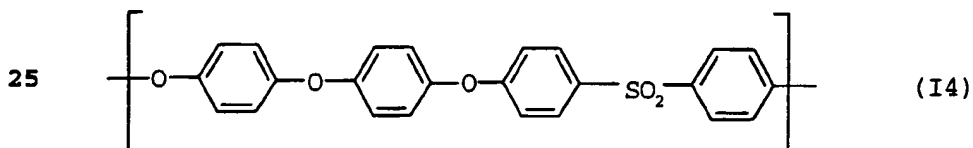
10



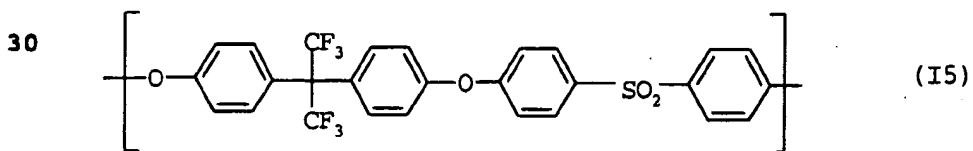
15



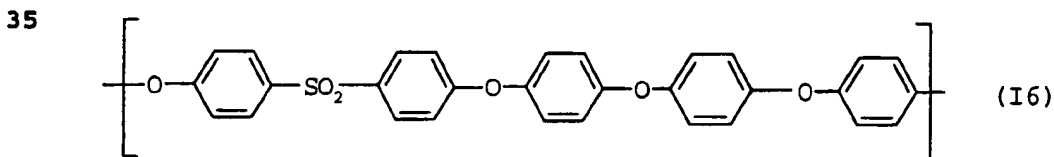
20



25

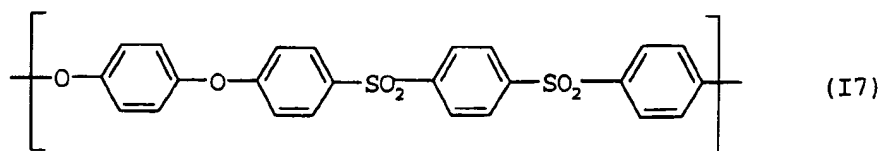


30



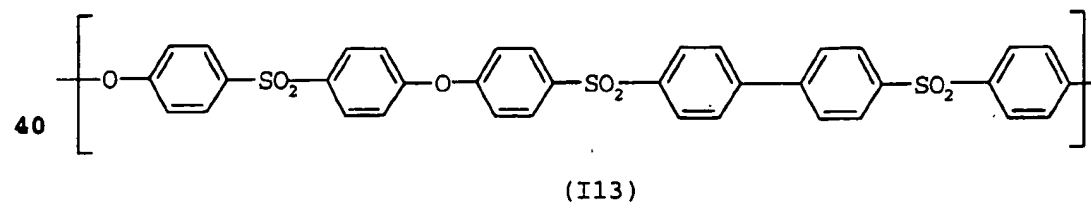
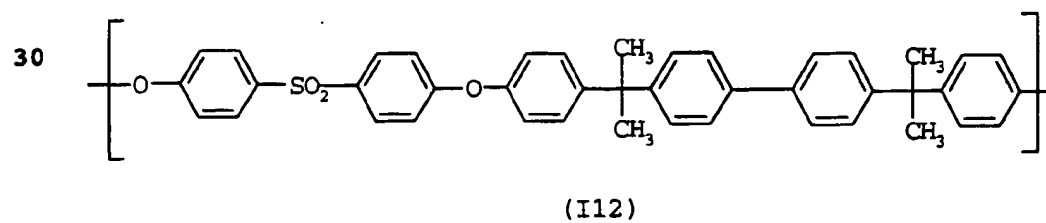
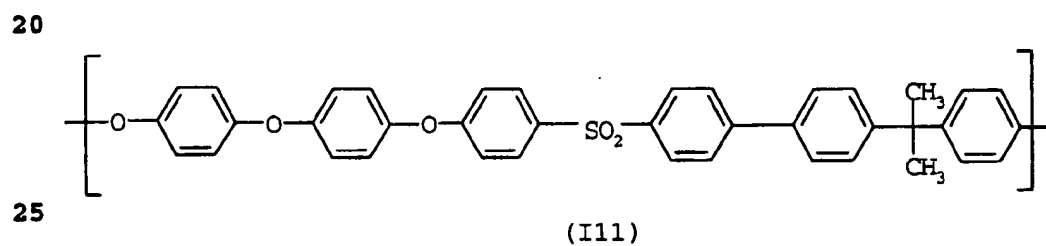
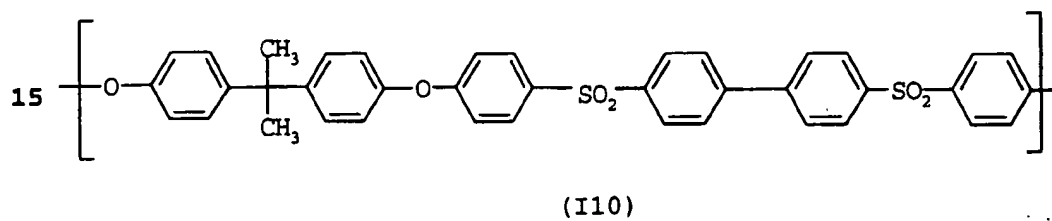
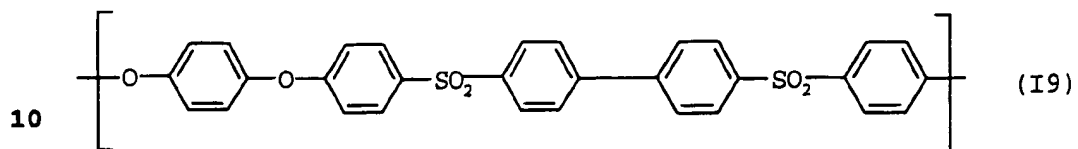
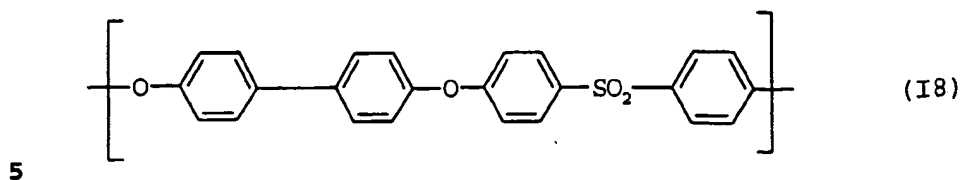
35

40

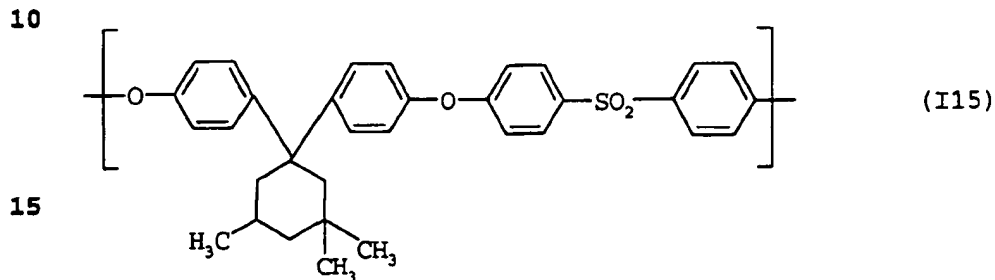
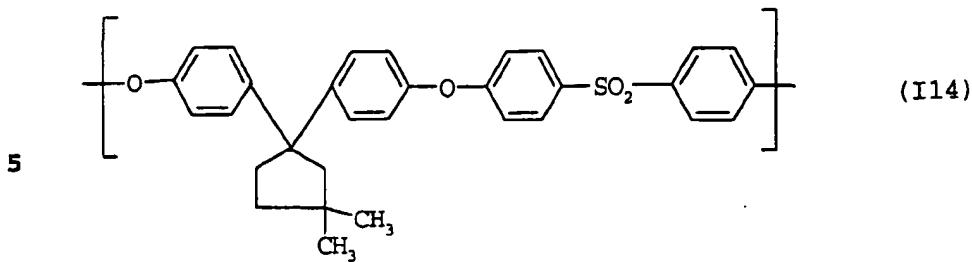


45

6



7



20 Als besonders bevorzugte Einheiten der Formel I sind Einheiten der Formeln I₁ und I₂ zu nennen, welche einzeln oder im Gemisch vorliegen können.

Je nach Synthesebedingungen können die Polyarylenethersulfone unterschiedliche funktionale Gruppen aufweisen. Diese funktionalen Gruppen können an Atome der Polymerkette gebunden sein oder als Endgruppen der Polymerkette vorliegen.

Zu diesen funktionalen Gruppen zählen Halogen-, insbesondere Chlor-, Alkoxy-, vor allem Methoxy- oder Ethoxy-, Aryloxy-, bevorzugt Phenoxy oder Benzyloxygruppen. Als weitere Beispiele für solche funktionale Gruppen sind Hydroxy-, Amino-, Epoxy- oder Carboxylgruppen zu nennen. Darunter sind Polyarylenethersulfone mit Amino- oder Epoxyendgruppen oder deren Mischungen besonders bevorzugt.

Die Herstellung von Polyarylenethersulfonen A enthaltend funktionale Gruppen ist in DE-A1 199 61 040 sowie der darin genannten Literatur beschrieben.

40

Die Polyarylenethersulfone A können auch Co- oder Blockcopolymere sein, in denen Polyarylenethersulfonsegmente und Segmente von anderen thermoplastischen Polymeren, wie Polyestern, aromatischen Polycarbonaten, Polyester carbonaten, Polysiloxanen, Polyimiden oder Polyetherimiden vorliegen. Die Molekulargewichte (Zahlenmittel) der Blöcke- bzw. der Pfropfarme in den Copolymeren liegen in der Regel im Bereich von 1 000 bis 30 000 g/mol. Die Blöcke

unterschiedlicher Struktur können alternierend oder statistisch angeordnet sein. Der Gewichtsanteil der Polyarylenethersulfone in den Co- oder Blockcopolymeren beträgt im allgemeinen mindestens 10 Gew.-%. Der Gewichtsanteil der Polyarylenethersulfone kann bis zu 97 Gew.-% betragen. Bevorzugt werden Co- oder Blockcopolymere mit einem Gewichtsanteil an Polyarylenethersulfonen mit bis zu 90 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden Co- oder Blockcopolymere mit 20 bis 80 Gew.-% Polyarylenethersulfonen.

- 10 Im allgemeinen weisen die Polyarylenethersulfone A mittlere Molekulargewichte M_n (Zahlenmittel) im Bereich von 5 000 bis 60 000 g/mol und relative Viskositäten von 0,20 bis 0,95 dl/g auf. Die relativen Viskositäten werden je nach Löslichkeit der Polyarylenethersulfone entweder in 1 gew.-%iger N-Methylpyrrolidon-Lösung, 15 in Mischungen aus Phenol und Dichlorbenzol oder in 96%iger Schwefelsäure bei jeweils 20°C bzw. 25°C gemessen.

Komponente B

- 20 Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten die Komponente B in Mengen von 1 bis 98,5, insbesondere von 5 bis 94 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 88 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F.

- 25 Als Komponente B werden erfindungsgemäß ein oder mehrere thermoplastische Polyamide verwendet, die eine Viskositätszahl von 80 bis 350, besonders bevorzugt 120 bis 350, insbesondere 150 bis 240 ml/g (gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure gemäß DIN 53 727) aufweisen.

- 30 Geeignete Polyamide können als halbkristalline oder amorphe Harze mit einem Molekulargewicht M_w (Gewichtsmittelwert) von mindestens 5.000, wie sie z.B. in den amerikanischen Patentschriften 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 35 2 512 606 und 3 393 210 beschrieben sind, vorliegen.

- Beispiele hierfür sind Polyamide, die sich von Lactamen mit 7 bis 13 Ringgliedern ableiten, wie Polycaprolactam, Polycapryllactam und Polylaurinlactam sowie Polyamide, die durch Umsetzung von 40 Dicarbonsäuren mit Diaminen erhalten werden.

- Polyamide B können z.B. durch Kondensation äquimolarer Mengen einer gesättigten oder einer aromatischen Dicarbonsäure mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen mit einem gesättigten oder aromatischen 45 Diamin, welches bis 16 Kohlenstoffatome aufweist, oder durch Kon-

densation von ω -Aminocarbonsäuren bzw. Polyaddition von entsprechenden Lactamen hergestellt werden.

Erfindungsgemäß geeignete Polyamide sind auch aliphatische
5 (Co)polyamide.

Als Dicarbonsäuren von aliphatischen Polyamiden sind insbesondere Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen geeignet. Hier seien nur Adipinsäure, Suberinsäure,
10 Azelainsäure, Sebacinsäure und Dodecandisäure als in Frage kommende Säuren genannt.

Als Diamine von aliphatischen Polyamiden eignen sich bevorzugt Alkandiamine mit 4 bis 12, insbesondere 4 bis 8 Kohlenstoffato-
15 men, z.B. 1,4-Butandiamin, 1,5-Pentandiamin oder Piperazin, sowie als cyclische Diamine beispielsweise Di-(4-aminocyclohexyl)-methan oder 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan.

Als polyamidbildende Monomere für aliphatische Polyamide kommen
20 selbstverständlich auch Aminocarbonsäuren bzw. die entsprechenden Lactame mit z.B. 6 bis 13 Kohlenstoffatomen in Betracht. Geeignete Monomere dieses Typs sind beispielsweise Caprolactam, Capryllactam, Önanthlactam, ω -Aminoundecansäure oder Laurinlactam.

25 Beispiele für bevorzugte aliphatische Polyamide sind Polyhexamethylenadipinsäureamid (Nylon 66), Polyhexamethylenazelainsäureamid (Nylon 69), Polyhexamethylensebacinsäureamid (Nylon 610), Polyhexamethylendodecandisäureamid (Nylon 612), die durch
30 Ringöffnung von Lactamen erhaltenen Polyamide wie Polycaprolactam, Polylaurinsäurelactam ferner Poly-11-aminoundecansäure und ein Polyamid aus Di(p-aminocyclohexyl)-methan und Dodecandisäure sowie Copolyamide 6/66, insbesondere mit einem Anteil von 5 bis 95 Gew.-% an Caprolactam-Einheiten.

35 Außerdem seien auch noch Polyamide erwähnt, die z.B. durch Kondensation von 1,4-Diaminobutan mit Adipinsäure unter erhöhter Temperatur erhältlich sind (Polyamid-4,6). Herstellungsverfahren für Polyamide dieser Struktur sind z.B. in den EP-A 38 094,
40 EP-A 38 582 und EP-A 39 524 beschrieben.

Weiterhin sind Polyamide, die durch Copolymerisation zweier oder mehrerer der vorgenannten Monomeren erhältlich sind, oder Mischungen mehrerer Polyamide geeignet, wobei das Mischungsverhält-
45 nis beliebig ist.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden teil-aromatische Polyamide verwendet. Diese können durch Copolykondensation von z.B. Adipinsäure, Isophthalsäure und/oder Terephthalsäure mit Hexamethyldiamin oder von Caprolactam, Terephthalsäure mit Hexamethyldiamin hergestellt werden. Derartige teil-aromatische Copolyamide enthalten bevorzugt als Komponente b_1 20 bis 90 Gew.-% Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten. Ein geringer Anteil der Terephthalsäure, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-% der gesamten eingesetzten aromatischen Dicarbonsäuren, können durch Isophthalsäure oder andere aromatische Dicarbonsäuren, vorzugsweise solche, in denen die Carboxylgruppen in para-Stellung stehen, ersetzt werden.

Neben den Einheiten, die sich von Terephthalsäure und Hexamethyldiamin ableiten, können die teilaromatischen Copolyamide Einheiten, die sich von ϵ -Caprolactam ableiten (b_2) und/oder Einheiten, die sich von Adipinsäure und Hexamethyldiamin (b_3) ableiten, enthalten.

Der Anteil an Einheiten b_2 die sich von ϵ -Caprolactam ableiten, beträgt üblicherweise 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, insbesondere 25 bis 40 Gew.-%, während der Anteil an Einheiten die sich von Adipinsäure und Hexamethyldiamin b_3 ableiten, bis zu 70 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% und insbesondere 35 bis 55 Gew.-% beträgt. Die Summe der Gewichtsprozent der Komponenten b_1 bis b_3 ergibt zusammen stets 100.

Bei Copolyamiden, die sowohl Einheiten von ϵ -Caprolactam als auch Einheiten von Adipinsäure und Hexamethyldiamin enthalten, ist darauf zu achten, daß der Anteil an Einheiten, die frei von aromatischen Gruppen sind, mindestens 10 Gew.-% beträgt, vorzugsweise mindestens 20 Gew.-%. Das Verhältnis der Einheiten, die sich von ϵ -Caprolactam und von Adipinsäure und Hexamethyldiamin ableiten, unterliegt dabei keiner besonderen Beschränkung.

In einer weiteren Ausführungsform setzt sich die Komponente B zu 40 bis 100, vorzugsweise 50 bis 100 und insbesondere 70 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B, aus einem teilaromatischen teilkristallinen thermoplastischen Polyamid zusammen, das aufgebaut ist aus

b'_1) 30 bis 44, vorzugsweise 32 bis 40 und insbesondere 32 bis 38 mol-% Einheiten, welche sich von Terephthalsäure ableiten,

11

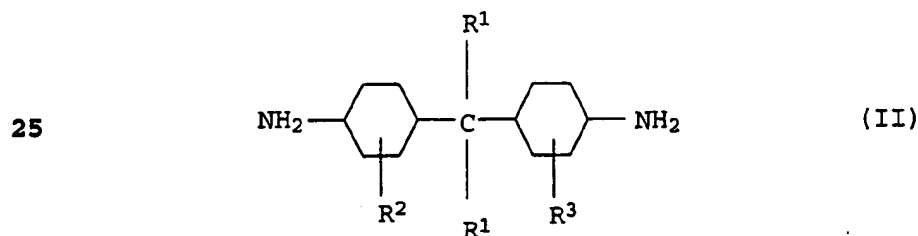
- b'₂) 6 bis 20, vorzugsweise 10 bis 18 und insbesondere 12 bis 18 mol-% Einheiten, welche sich von Isophthalsäure ableiten,
- b'₃) 43 bis 49,5, vorzugsweise 46 bis 48,5 und insbesondere 46,3 bis 48,2 mol-% Einheiten, welche sich von Hexamethylendiamin ableiten,
- b'₄) 0,5 bis 7, vorzugsweise 1,5 bis 4 und insbesondere 1,8 bis 3,7 mol-% Einheiten, welche sich von aliphatischen cyclischen Diaminen mit 6 bis 30, vorzugsweise 13 bis 29 und insbesondere 13 bis 17 C-Atomen ableiten,

wobei die Molprocente der Komponenten b'₁ bis b'₄ zusammen 100 % ergeben.

15

Die Diamineinheiten b'₃ und b'₄ werden vorzugsweise äquimolar mit den Dicarbonsäureeinheiten b'₁ und b'₂ umgesetzt.

Geeignete Monomere b'₄ sind vorzugsweise cyclische Diamine der Formel (II)



30 in der

- R¹ Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,
 R² eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder Wasserstoff und
 R³ eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder Wasserstoff bedeutet.

35

Bevorzugte Diamine b'₄ sind Bis(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)methan, Bis(4-aminocyclohexyl)-2,2'-propan und Bis(4-amino-3-methylcyclohexyl)-2,2'-propan.

40 Als weitere Monomere b'₄ seien 1,3- und 1,4-Cyclohexandiamin und Isophorondiamin genannt.

Neben den vorstehend beschriebenen Einheiten b'₁ bis b'₄ können die teilaromatischen Copolyamide B bis zu 4, vorzugsweise bis zu 3,5 Gew.-%, bezogen auf B, an weiteren polyamidbildenden Monomeren b'₅ enthalten, wie sie von anderen Polyamiden bekannt sind.

12

Als weitere polyamidbildende Monomere b'₅ kommen aromatische Dicarbonsäuren in Betracht, die 8 bis 16 Kohlenstoffatome aufweisen. Geeignete aromatische Dicarbonsäuren sind beispielsweise substituierte Terephthal- und Isophthalsäuren wie 3-t-Butylisophthalsäure, mehrkernige Dicarbonsäuren, z. B. 4,4'- und 3,3'-Diphenyldicarbonsäure, 4,4'- und 3,3'-Diphenylmethandicarbonsäure, 4,4'- und 3,3'-Diphenylsulfondicarbonsäure, 1,4-oder 2,6-Naphthalindicarbonsäure und Phenoxyterephthalsäure.

- 10 Weitere polyamidbildende Monomere b'₅ können sich von Dicarbonsäuren mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen und aliphatischen Diaminen mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen sowie von Aminocarbonsäuren bzw. entsprechenden Lactamen mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen ableiten. Als geeignete Monomere dieser Typen seien hier nur Suberinsäure, Azelainsäure oder Sebacinsäure als Vertreter der aliphatischen Dicarbonsäuren, 1,4-Butandiamin, 1,5-Pentandiamin oder Piperazin, als Vertreter der Diamine und Caprolactam, Capryllactam, Önanthlactam, ω -Aminoundecansäure und Laurinlactam als Vertreter von Lactamen bzw. Aminocarbonsäuren genannt.

20

Teilaromatische Copolyamide B mit Triamingehalten kleiner als 0,5, vorzugsweise kleiner als 0,3 Gew.-% sind bevorzugt.

Copolyamide mit niedrigem Triamingehalt weisen bei gleicher

- 25 Lösungsviskosität niedrigere Schmelzviskositäten im Vergleich zu Produkten gleicher Zusammensetzung auf, die einen höheren Triamingehalt aufweisen. Dies verbessert sowohl die Verarbeitbarkeit als auch die Produkteigenschaften erheblich.

- 30 Die Schmelzpunkte der teilaromatischen Copolyamide liegen üblicherweise im Bereich von 200°C bis 340°C, bevorzugt von 250 bis 330°C, wobei dieser Schmelzpunkt mit einer hohen Glasübergangstemperatur von in der Regel 100°C oder mehr, insbesondere mehr als 130°C (im trockenen Zustand) verbunden ist.

35

Teilaromatische Copolyamide B zeichnen sich im allgemeinen durch Kristallinitätsgrade > 30 %, bevorzugt > 35 %, und insbesondere > 40 % aus.

- 40 Der Kristallinitätsgrad ist ein Maß für den Anteil an kristallinen Fragmenten im Copolyamid und wird durch Röntgenbeugung oder indirekt durch Messung von ΔH_{krist} bestimmt.

45

13

Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher teilaromatischer Copolyamide sowie Mischungen aus aliphatischen und teilaromatischen (Co)polyamiden eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis jeweils beliebig ist.

5

Geeignete Verfahren zur Herstellung der Polyamide B sind dem Fachmann bekannt.

Als bevorzugte Herstellweise sei der Batch-Prozess (diskontinuierliche Herstellweise) genannt. Dabei wird die wässrige Monomerenlösung innerhalb 0,5 bis 3 h in einem Autoklaven auf Temperaturen von 280 - 340°C erhitzt, wobei ein Druck von 10 - 50, insbesondere 15 - 40 bar erreicht wird, der durch Entspannen von überschüssigem Wasserdampf möglichst konstant bis zu 2 h gehalten wird. Anschließend entspannt man den Autoklaven bei konstanter Temperatur innerhalb eines Zeitraumes von 0,5 - 2 h, bis man einen Enddruck von 1 bis 5 bar erreicht hat. Anschließend wird die Polymerschmelze ausgetragen, abgekühlt und granuliert.

20 Ein weiteres Verfahren erfolgt in Anlehnung an die in den EP-A 129195 und 129 196 beschriebenen Verfahren. Danach wird z.B. für die Herstellung teilaromatischer Copolyamide eine wässrige Lösung der Monomeren b'1) bis b'4) sowie gegebenenfalls b'5) mit einem Monomergehalt von 30 bis 70, vorzugsweise 40 bis 25 65 Gew.-% unter erhöhtem Druck (1 bis 10 bar) und unter gleichzeitiger Verdampfung von Wasser und Bildung eines Präpolymeren innerhalb von weniger als 60 s auf eine Temperatur von 280 bis 330°C erhitzt, anschließend werden Präpolymere und Dampf kontinuierlich getrennt, der Dampf rektifiziert und die mitgeführten 30 Diamine zurückgeleitet. Schließlich wird das Präpolymer in eine Polykondensationszone geleitet und unter einem Überdruck von 1 bis 10 bar und einer Temperatur von 280 bis 330°C bei einer Verweilzeit von 5 - 30 min. polykondensiert. Es versteht sich von selbst, daß die Temperatur im Reaktor über dem bei dem jeweiligen 35 Wasserdampf-Druck erforderlichen Schmelzpunkt des entstehenden Präpolymeren liegt.

Durch diese kurzen Verweilzeiten wird die Bildung von Triaminen weitgehend verhindert.

40

Das auf die genannte Weise erhaltene Polyamid-Präpolymere, das in der Regel eine Viskositätszahl von 40 bis 70 ml/g, bevorzugt von 40 bis 60 ml/g, gemessen an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in 96 %iger Schwefelsäure bei 25°C, aufweist, wird kontinuierlich aus 45 der Kondensationszone entnommen.

14

Es ist vorteilhaft, das Polyamid-Präpolymere schmelzflüssig durch eine Austragszone unter gleichzeitiger Entfernung des in der Schmelze enthaltenen Restwassers auszutragen. Geeignete Austragszonen sind beispielsweise Entgasungsextruder. Die vom Wasser be-

5 freite Schmelze kann dann in Stränge gegossen und granuliert werden.

Dieses Granulat wird in fester Phase unter Inertgas kontinuierlich oder diskontinuierlich bei einer Temperatur unterhalb des

10 Schmelzpunktes, z.B. von 170 bis 240°C, bis zur gewünschten Viskosität kondensiert. Für die diskontinuierliche Festphasenkondensation können z.B. Taumeltrockner, für die kontinuierliche Festphasenkondensation mit heißem Inertgas durchströmte Temperrohre verwendet werden. Bevorzugt wird die kontinuierliche Festphasenkondensation, wobei als Inertgas Stickstoff oder insbesondere über-

15 hitzter Wasserdampf, vorteilhaft der am Kopf der Kolonne anfallende Wasserdampf, verwendet wird.

In einer weiteren Ausführungsform ist es auch möglich, die Komponenten A, C, D, E und/oder F schon in den Entgasungsextruder zum Präpolymeren der Komponente B zu geben, wobei in diesem Fall der Entgasungsextruder üblicherweise mit geeigneten Mischelementen, wie Knetblöcken, ausgestattet ist. Anschließend kann ebenfalls als Strang extrudiert, gekühlt und granuliert werden.

25
Komponente C

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten die Komponente C in Mengen von 0,5 bis 30, insbesondere von 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F.

30

Als Komponente C der erfindungsgemäßen Formmassen werden verzweigte und Anhydridendgruppen enthaltende Polyarylenethersulfone eingesetzt. Polyarylenethersulfone C sind aus den bereits bei

35 Komponente A beschriebenen Struktureinheiten aufgebaut, wobei Komponente C jedoch 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 7,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 6,0 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente C, sich von einer Verbindung X ableitende

40 Einheiten enthält, wobei Verbindung X drei oder mehr als drei Hydroxy- oder Halogensubstituenten enthält, welche unabhängig voneinander direkt an einen aromatischen Ring gebunden und unter den Bedingungen der Polyarylenethersulfonsynthese substituierbar

45 sind, und wobei Komponente C weiterhin Anhydridendgruppen enthält.

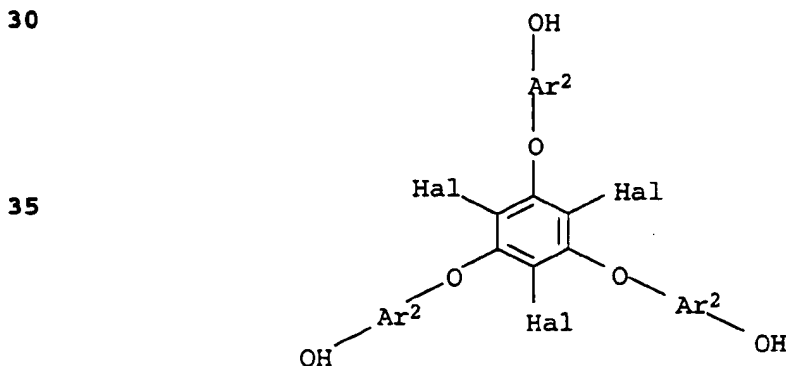
15

Als Verbindung X vom Typ der drei oder mehr als drei Hydroxylgruppen enthaltenden aromatischen Verbindung zur Herstellung der Polyarylenethersulfone seien beispielhaft genannt:

- 5 Phloroglucin (= 1,3,5-Trihydroxybenzol), 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2 (= trimeres Isopropenylphenol), 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan (= hydriertes trimeres Isopropenylphenol), 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tris-(4-hydroxyphenyl)-ethan und -propan,
- 10 Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 1,4-Bis-[(4',4''-dihydroxytriphenyl)methyl]-benzol und 2,2-Bis-[4,4'-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan. Besonders geeignet sind solche drei- oder mehr als dreiwertige Phenole, die durch Umsetzung von p-alkylsubstituierten Monophenolen mit unsubstituierten o-Stellungen mit Formalde-
- 15 hyd oder Formaldehyd liefernden Verbindungen herstellbar sind, wie beispielsweise das Trisphenol aus p-Kresol und Formaldehyd, das 2,6-Bis-(2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol. Ferner seien genannt: 2,6-Bis-(2'-hydroxy-5'-isopropyl-benzyl)-4-isopropenylphenol und Bis-[2-hydroxy-3-(2'-hydroxy-5'-methylben-
- 20 zyl-5-methyl-phenyl)-methan.

Bevorzugt enthält Komponente C sich von 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethan als Verbindung X ableitende Einheiten.

- 25 Als weitere drei- bzw. mehr als dreiwertige Phenole sind solche geeignet, die zusätzlich zu den phenolischen Hydroxylgruppen Halogenatome aufweisen, z.B. die halogenhaltigen Trihydroxyarylether der Formel III



worin Ar² einen ein- oder mehrkernigen, zweiwertigen aromatischen Rest und Hal Chlor oder Brom bedeuten. Beispiele für solche Verbindungen sind:

- 45 1,3,5-Tris-(4-hydroxy-phenoxy)-2,4,6-trichlorbenzol, 1,3,5-Tris-
[4-(4-hydroxy-phenyl-isopropyl)-phenoxy]-2,4,6-trichlorbenzol,
1,3,5-Tris-[4-(4-hydroxy)-biphenoxy]-2,4,6-trichlorbenzol,

16

1,3,5-Tris-[4-(4-hydroxy-phenylsulfonyl)-phenoxy]-2,4,6-trichlorbenzol und
1,3,5-Tris-[4-(4-hydroxy-phenyl-isopropyl)-phenoxy]-2,4,6-tri-brombenzol,

5

deren Herstellung in der Deutschen Offenlegungsschrift 1 768 620 beschrieben ist. Eine exakte Erläuterung für das Symbol Ar^2 ist dort (Seite 3 der DOS 1 768 620) ebenfalls gegeben.

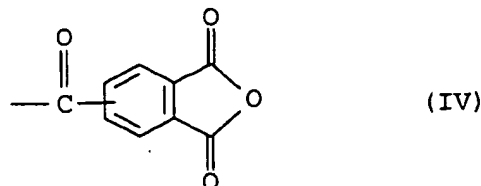
- 10 Als Verbindung X für die Polyarylenethersulfone geeignete Halogenarylverbindungen mit drei oder mehr als drei unter den Reaktionsbedingungen der Polyarylenethersulfonherstellung substituierbaren arylgebundenen Halogensubstituenten, sind solche, deren Halogensubstituenten durch elektronenanziehende Gruppen
- 15 aktiviert sind; genannt seien beispielsweise 1,3,5-Tri-(4-chlorphenylsulfonyl)-benzol, 2,4,4'-Trichlor-diphenylsulfon, 1-Chlor-2,6-bis-(4-chlorphenylsulfonyl)-benzol. Die Aktivierung der Halogensubstituenten kann außer durch die Sulfonyl-Gruppe auch durch andere elektronenanziehende Gruppen erfolgen, also solche mit
- 20 einem positiven Sigma-Wert. (Vgl. Chem. Rev. 49 (1951) Seite 273 ff. und Quart. Rev. 12 (1958) 1 ff.); bevorzugt sind Substituenten, deren Sigma-Werte größer als +1 sind.

- Außer der Sulfongruppe sind beispielsweise die Carbonyl- oder die
- 25 Nitro-Gruppe oder die Cyan-Gruppe als elektronenanziehende Gruppe für die Aktivierung der Halogenatome in den zur Verzweigung der aromatischen Polyarylenethersulfone geeigneten drei oder mehr als drei Halogensubstituenten tragende Halogenarylverbindungen geeignet.

30

Erfindungsgemäß enthalten die verzweigten Polyarylenethersulfone C Anhydridendgruppen. Bevorzugt enthalten die Polyarylenethersulfone C Anhydridendgruppen der Struktur gemäß Formel IV.

35

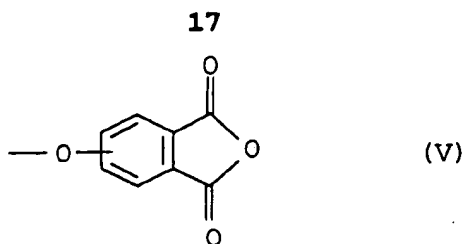


40

Besonders bevorzugt enthalten die Polyarylenethersulfone C Anhydridendgruppen der in Formel V wiedergegebenen Struktur

45

5



Bevorzugte Polyarylenethersulfone C enthalten

- 10 0 bis 100 Mol-% wiederkehrende Einheiten der Formel I1,
 0 bis 100 Mol-% wiederkehrende Einheiten der Formel I2,
 wobei die Stoffmengenprocente wiederkehrender Einheiten der Formeln I1 und I2 zusammen 100 Mol-% ergeben, und
- 15 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 7,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,2 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyarylenethersulfone C, sich von Verbindung X, insbesondere von 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethan, ableitende Einheiten sowie
- 20 estergebundene Anhydridendgruppen der Formel IV oder, besonders bevorzugt, sauerstoffgebundene Anhydridendgruppen der Formel V.

Polyarylenethersulfone C werden in einem ersten Schritt nach den bereits bei der Herstellung von Komponente A beschriebenen Methoden hergestellt, wobei jedoch ein entsprechender Teil der difunktionellen Monomerkomponenten, beispielsweise der aromatischen Bishalogenverbindungen und/oder den Alkalidoppelsalzen aromatischer Bisphenole, bevorzugt der aromatischen Bisphenole bzw. deren Doppelsalzen, durch die gewünschte Menge an Verbindung X

30 ersetzt wird (das Reaktionsprodukt dieses ersten Herstellungsschritts wird im folgenden als Polyarylenethersulfon C' bezeichnet). Synthesemethoden für diese Polyarylenethersulfon C' sind auch in US 3,960,815 beschrieben.

35 In einem zweiten Schritt erfolgt die Umsetzung von C' zu den verzweigten anhydridendgruppenmodifizierten Polyarylenethersulfonen C.

Die Anbindung von Anhydridendgruppen an Polyarylenethersulfone

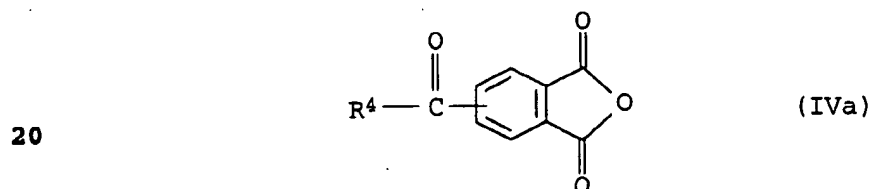
40 ist bekannt. Die Anbindung kann beispielsweise, wie von C.L. Myers, ANTEC '92, 1992, 1, 1420, beschrieben, durch Umsetzung aminoterminierter Polyarylenethersulfone mit einer überschüssigen Menge Dianhydrid erfolgen.

45 Bevorzugt werden Polyarylenethersulfone C' mit Hydroxyendgruppen zur Synthese der anhydridendgruppenmodifizierten Polyarylenethersulfonen C eingesetzt. Polyarylenethersulfone C' mit wiederkeh-

renden Einheiten I und Hydroxyendgruppen können beispielsweise durch geeignete Wahl des molaren Verhältnisses zwischen Dihydroxy- und Dichlormonomeren hergestellt werden (siehe z.B. J.E. McGrath et al: Polym. Eng. Sci. 17, 647 (1977); H.-G. Elias "Makromoleküle" 4. Aufl., S. 490-493, (1981), Hüthig & Wepf-Verlag, Basel oder EP-A1 613 916).

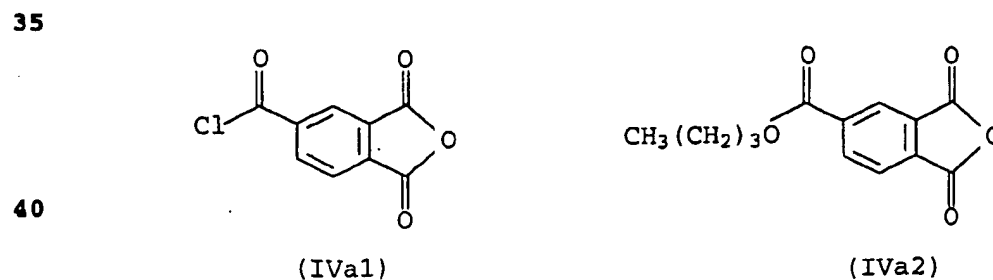
Bevorzugt werden Polyarylenethersulfone C' verwendet, die 0,02 bis 2 Gew.-% Hydroxyendgruppen aufweisen. Ganz besonders werden
 10 solche bevorzugt, die 0,1 bis 1,5 Gew.-% Hydroxyendgruppen haben.

Zur Herstellung der bevorzugten Polyarylenethersulfone C, die über Estergruppen gebundene Anhydridendgruppen der Formel IV enthalten, werden Polyarylenethersulfone C' mit Anhydriden der all-
 15 gemeinen Formel IVa



umgesetzt. Hierin kann R⁴ Chlor oder Brom, bevorzugt Chlor bedeuten. R⁴ kann aber auch eine C₁- bis C₁₀-Alkoxygruppe, vorzugsweise
 25 eine n-C₁- bis C₁₀-Alkoxygruppe, darstellen. Als Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n-Butoxy, i-Butoxy und n-Pentoxy zu nennen, worunter die n-Butoxygruppe bevorzugt wird. Daneben kann R⁴ auch eine C₆- bis C₁₀-Aryloxygruppe, bevorzugt Phenoxy sein. Die Alkoxy- oder Aryloxygruppen können sowohl unsubstituiert sein als
 30 auch Substituenten haben. Geeignete Substituenten sind beispielsweise Halogenatome wie Chlor, Brom oder insbesondere Fluor.

Trimellithsäureanhydridchlorid (IVa₁) und Trimellithsäureanhydrid-n-butylester (IVa₂)
 35



werden als Anhydridkomponente besonders bevorzugt.
 45

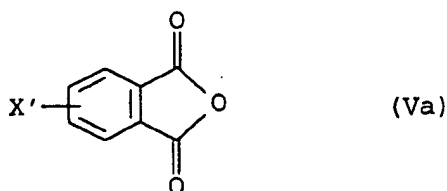
19

Diese Verfahren zur Herstellung der bevorzugten Polyarylenethersulfone C, die über Estergruppen gebundene Anhydridendgruppen der Formel IV enthalten, sind in EP-A1 613 916 ausführlich beschrieben.

5

Zur Herstellung der besonders bevorzugten Polyarylenethersulfone C, die über Sauerstoffatome gebundene Anhydridendgruppen der Formel V enthalten, werden Polyarylenethersulfone C' mit Phthalsäureanhydriden der allgemeinen Formel Va,

10



15

worin X' Fluor, Chlor, Brom oder Jod bedeutet, in einem Lösungsmittel in Gegenwart von Kaliumfluorid umgesetzt. Diese Verfahren sind in WO 97/04018 ausführlich beschrieben.

20

Als Verbindungen der Formel Va sind die Chlorphthalsäureanhydride und die Fluorphthalsäureanhydride bevorzugt. Besonders bevorzugt werden 3-Fluorphthalsäureanhydrid oder 3-Chlorphthalsäureanhydrid verwendet. Es kann aber auch von Vorteil sein, eine Mischung aus

25 unterschiedlichen Phthalsäureanhydriden Va, beispielsweise eine Mischung aus 3-Fluorphthalsäureanhydrid und 3-Chlorphthalsäureanhydrid einzusetzen. Dabei ist es möglich, die unterschiedlichen Phthalsäureanhydride Va gleichzeitig mit den Polyarylenethersulfonen C' umzusetzen. Es ist aber auch möglich, diese nacheinander beispielsweise zunächst 3-Fluorphthalsäureanhydrid und anschließend 3-Chlorphthalsäureanhydrid, umzusetzen.

30

Der Anteil an Anhydridendgruppen im Polyarylenethersulfon C kann durch die bekannten Methoden der allgemeinen organischen Analytik wie Titration, IR-, UV- und NMR-Spektroskopie bestimmt werden.

35

Die nach diesen Verfahren hergestellten Polyarylenethersulfone C weisen im allgemeinen die selben Molekulargewichte auf, wie die ihnen zugrunde liegenden Polyarylenethersulfone C', d.h. ein Molekulargewichtsabbau findet im Verlauf der Umsetzung von C' mit den Anhydriden nicht oder nur im untergeordneten Maße statt.

40

Komponente D

45 Die erfindungsgemäßen Formmassen können optional 0 bis 60 Gew.-% Verstärkungsmittel oder Füllstoffe enthalten. Vorzugsweise sind 0 bis 50, insbesondere 0 bis 40 Gew.-% faser- oder teilchenförmige

20

Füllstoffe oder Verstärkungsstoffe oder deren Mischungen in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf die Gesamtmasse der Komponenten A bis F.

- 5 Bevorzugte faserförmige Füll- oder Verstärkungsstoffe sind Kohlenstofffasern, Kaliumtitanatwhisker, Aramidfasern und besonders bevorzugt Glasfasern. Bei der Verwendung von Glasfasern können diese zur besseren Verträglichkeit mit dem Matrixmaterial mit einer Schlichte, bevorzugt einer Polyurethanschlichte und einem
- 10 Haftvermittler ausgerüstet sein. Im allgemeinen haben die verwendeten Kohlenstoff- und Glasfasern einen Durchmesser im Bereich von 6 bis 20 μm .

- Die Einarbeitung der Glasfasern kann sowohl in Form von Kurzglas-
- 15 fasern als auch in Form von Endlossträngen (Rovings) erfolgen. Im fertigen Spritzgußteil liegt die mittlere Länge der Glasfasern vorzugsweise im Bereich von 0,08 bis 0,5 mm.

- Kohlenstoff- oder Glasfasern können auch in Form von Geweben,
- 20 Matten oder Glasseidenrovings eingesetzt werden.

- Als teilchenförmige Füllstoffe eignen sich amorphe Kieselsäure, Carbonate wie Magnesiumcarbonat (Kreide), gepulverter Quarz, Glimmer, unterschiedlichste Silikate wie Tone, Muskovit, Biotit,
- 25 Suzoit, Zinnmaletit, Talkum, Chlorit, Phlogopit, Feldspat, Calciumsilikate wie Wollastonit oder Aluminiumsilikate wie Kaolin, besonders kalzinierter Kaolin.

- Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden teilchen-
- 30 förmige Füllstoffe verwendet, von denen mindestens 95 Gew.-%, bevorzugt mindestens 98 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser (größte Ausdehnung), bestimmt am fertigen Produkt, von weniger als 45 μm , bevorzugt weniger als 40 μm aufweisen und deren sogenanntes Aspektverhältnis im Bereich von 1 bis 25, bevorzugt im
- 35 Bereich von 2 bis 20 liegt, bestimmt am fertigen Produkt.

- Die Teilchendurchmesser können dabei z.B. dadurch bestimmt werden, daß elektronenmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten der Polymermischung aufgenommen und mindestens 25, bevorzugt minde-
- 40 stens 50 Füllstoffteilchen für die Auswertung herangezogen werden. Ebenso kann die Bestimmung der Teilchendurchmesser über Sedimentationsanalyse erfolgen, gemäß Transactions of ASAE, Seite 491 (1983). Der Gewichtsanteil der Füllstoffe, die weniger als 40 μm beträgt kann auch mittels Siebanalyse gemessen werden.
- 45 Das Aspektverhältnis ist das Verhältnis von Teilchendurchmesser zu Dicke (größter Ausdehnung zu kleinster Ausdehnung).

21

Besonders bevorzugt werden als teilchenförmige Füllstoffe Talkum, Kaolin, wie calcinierter Kaolin oder Wollastonit oder Mischungen aus zwei oder allen dieser Füllstoffe. Darunter wird Talkum mit einem Anteil von mindestens 95 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner als 40 µm und einem Aspektverhältnis von 1,5 bis 25, jeweils bestimmt am fertigen Produkt, besonders bevorzugt. Kaolin hat bevorzugt einen Anteil von mindestens 95 Gew.-% an Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner als 20 µm und ein Aspektverhältnis von 1,2 bis 20, jeweils bestimmt am fertigen Produkt.

Komponente E

Optional können die erfindungsgemäßen Formmassen schlagzähmodifizierende Kautschuke E enthalten. Deren Anteil beträgt von 0 bis 40, insbesondere von 0 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F.

Als Komponente E können auch Mischungen aus zwei oder mehreren unterschiedlichen schlagzähmodifizierenden Kautschuken eingesetzt werden.

Unter Kautschuken sind allgemein Polymere mit bei Raumtemperatur gummielastischen Eigenschaften zu verstehen.

Bevorzugte Kautschuke, die die Zähigkeit der Formmassen erhöhen, weisen üblicherweise zwei wesentliche Merkmale auf: sie enthalten einen elastomeren Anteil, der eine Glasübergangstemperatur von weniger als -10°C, vorzugsweise von weniger als -30°C aufweist, und sie enthalten mindestens eine funktionelle Gruppe, die mit dem Polyarylenethersulfonen A bzw. C oder den Polyamiden B wechselwirken kann. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid-, Carbonsäureester-, Carbonsäureamid-, Carbonsäureimid-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxid-, Urethan- oder Oxazolingruppen.

Zu den bevorzugten funktionalisierten Kautschuken E zählen funktionalisierte Polyolefinkautschuke, die aus folgenden Komponenten aufgebaut sind:

e₁) 40 bis 99 Gew.-% mindestens eines α-Olefins mit 2 bis 8 C-Atomen;

e₂) 0 bis 50 Gew.-% eines Diens;

22

- e₃) 0 bis 45 Gew.-% eines C₁-C₁₂-Alkylesters der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen derartiger Ester;
- 5 e₄) 0 bis 40 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten C₂-C₂₀-Mono- oder Dicarbonsäure oder einem funktionellen Derivat einer solchen Säure;
- e₅) 1 bis 40 Gew.-% eines Epoxygruppen enthaltenden Monomeren; und
- 10 e₆) 0 bis 5 Gew.-% sonstiger radikalisch polymerisierbarer Monomere.

Als Beispiele für geeignete α -Olefine d₁ können Ethylen, Propylen, 15 1-Butylen, 1-Pentylen, 1-Hexylen, 1-Heptylen, 1-Octylen, 2-Methylpropylen, 3-Methyl-1-butylen und 3-Ethyl-1-butylen genannt werden, wobei Ethylen und Propylen bevorzugt sind.

Als geeignete Dien-Monomere e₂ seien beispielsweise konjugierte 20 Diene mit 4 bis 8 C-Atomen, wie Isopren und Butadien, nicht-konjugierte Diene mit 5 bis 25 C-Atomen, wie Penta-1,4-dien, Hexa-1,4-dien, Hexa-1,5-dien, 2,5-Dimethylhexa-1,5-dien und Octa-1,4-dien, cyclische Diene, wie Cyclopentadien, Cyclohexadiene, Cyclooctadiene und Dicyclopentadien, sowie Alkenylnorbornene, wie 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Butyliden-2-norbornen, 25 2-Methallyl-5-norbornen, 2-Isopropenyl-5-norbornen und Tricyclocdiene, wie 3-Methyltricyclo-(5.2.1.0.2.6)-3,8-decadien, oder deren Mischungen genannt. Bevorzugt werden Hexa-1,5-dien, 5-Ethyliden-norbornen und Dicyclopentadien. Der Diengehalt beträgt im 30 allgemeinen 0 bis 50, vorzugsweise 0,5 bis 50, insbesondere 2 bis 20 und besonders bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Olefinpolymerisats.

Beispiele für geeignete Ester e₃ sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, 35 n-Butyl, i-Butyl- und 2-Ethylhexyl-, Octyl- und Decylacrylate bzw. die entsprechenden Ester der Methacrylsäure. Von diesen werden Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat bzw. -methacrylat besonders bevorzugt.

40 Anstelle der Ester e₃ oder zusätzlich zu diesen können in den Olefinpolymerisaten auch säurefunktionelle und/oder latent säurefunktionelle Monomere ethylenisch ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren e₄ enthalten sein.

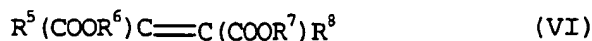
23

Als Beispiele für Monomere e_4 seien Acrylsäure, Methacrylsäure, tertiäre Alkylester dieser Säuren, insbesondere t-Butylacrylat und Dicarbonsäuren, wie Maleinsäure und Fumarsäure, oder Derivate dieser Säuren sowie deren Monoester genannt.

5

Als latent säurefunktionelle Monomere sollen solche Verbindungen verstanden werden, die unter den Polymerisationsbedingungen bzw. bei der Einarbeitung der Olefinpolymerisate in die Formmassen freie Säuregruppen bilden. Als Beispiele hierfür seien Anhydride von Dicarbonsäuren mit 2 bis 20 C-Atomen, insbesondere Maleinsäureanhydrid und tertiäre C_1 - C_{12} -Alkylester der vorstehend genannten Säuren, insbesondere t-Butylacrylat und t-Butylmethacrylat angeführt.

15 Ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren und Anhydride e_4 sind darstellbar durch folgende allgemeine Formeln VI und VII:



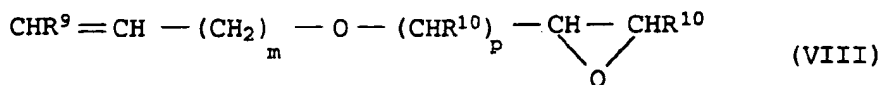
20



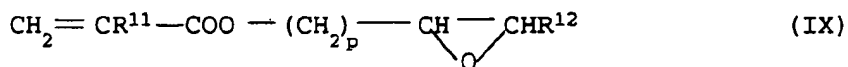
25

worin R^5 , R^6 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander für H oder C_1 - C_6 -Alkyl stehen.

Epoxygruppen tragende Monomere e_5 sind darstellbar durch folgende 30 allgemeine Formeln VIII und IX



35



40 worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander für H oder C_1 - C_6 -Alkyl stehen, m eine ganze Zahl von 0 bis 20 und p eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist.

Bevorzugt stehen R^5 bis R^{12} für Wasserstoff, m für den Wert 0 oder 45 1 und p für den Wert 1.

24

Bevorzugte Verbindungen e₄ bzw. e₅ sind Maleinsäure, Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid bzw. Alkenylglycidylether und Vinylglycidylether.

- 5 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formeln VI und VII bzw. VIII und IX sind Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid bzw. Epoxygruppen-enthaltende Ester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, insbesondere Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat.
- 10 Besonders bevorzugt sind Olefinpolymerisate aus
- | | |
|----------------|--|
| 49,9 bis 98,9, | insbesondere 59,85 bis 94,85 Gew.-% Ethylen, und |
| 1 bis 50 | insbesondere 5 bis 40 Gew.-% eines Esters der Acryl- oder Methacrylsäure |
- 15 0,1 bis 20,0, insbesondere 0,15 bis 15 Gew.-% Glycidylacrylat und/oder Glycidylmethacrylat, Acrylsäure und/oder Maleinsäureanhydrid.
- 20 Besonders geeignete funktionalisierte Kautschuke E sind Ethylen-Methylmethacrylat-Glycidylmethacrylat-, Ethylen-Methylacrylat-Glycidylmethacrylat-, Ethylen-Methylacrylat-Glycidylacrylat- und Ethylen-Methylmethacrylat-Glycidylacrylat-Polymere.
- 25 Als sonstige Monomere e₆ kommen z.B. Vinylester oder Vinylether oder deren Mischungen in Betracht.
- Die Herstellung der vorstehend beschriebenen Polymere kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen, vorzugsweise durch statistische Copolymerisation unter hohem Druck und erhöhter Temperatur.
- 30 Der Schmelzindex der Copolymeren liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 80 g/10 min (gemessen bei 190°C und 2,16 kg Belastung).
- 35 Als weitere Gruppe von geeigneten Kautschuken sind sogenannte Kern-Schale-Pfropfkautschuke zu nennen. Hierbei handelt es sich um in Emulsion hergestellte Pfropfkautschuke, die aus mindestens einem harten und einem weichen Bestandteil bestehen. Unter einem
- 40 harten Bestandteil versteht man üblicherweise ein Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von mindestens 25°C, unter einem weichen Bestandteil ein Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur von höchstens 0°C. Diese Produkte weisen eine Struktur aus einem Kern (Pfropfgrundlage) und mindestens einer Schale (Pfropf-
- 45 auflage) auf, wobei sich die Struktur durch die Reihenfolge der Monomerenzugabe ergibt. Die weichen Bestandteile leiten sich i.a. von Butadien, Isopren, Alkylacrylaten, Alkylmethacrylaten oder

25

Siloxanen und gegebenenfalls weiteren Comonomeren ab. Geeignete Siloxankerne können beispielsweise ausgehend von cyclischen oligomeren Octamethyltetrasiloxan oder Tetravinyltetramethyltetrasiloxan hergestellt werden. Diese können beispielsweise mit γ -Mercaptopropylmethyldimethoxysilan in einer ringöffnenden kationischen Polymerisation, vorzugsweise in Gegenwart von Sulfonsäuren, zu den weichen Siloxankernen umgesetzt werden. Die Siloxane können auch vernetzt werden, indem z.B. die Polymerisationsreaktion in Gegenwart von Silanen mit hydrolysierbaren Gruppen wie Halogen oder Alkoxygruppen wie Tetraethoxysilan, Methyltrimethoxysilan oder Phenyltrimethoxysilan durchgeführt wird. Als geeignete Comonomere sind hier z.B. Styrol, Acrylnitril und vernetzende oder pfropfaktive Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung wie Diallylphthalat, Divinylbenzol, Butandioldiacrylat oder Triallyl(iso)cyanurat zu nennen. Die harten Bestandteile leiten sich i.a. von Styrol, α -Methylstyrol und deren Copolymerisaten ab, wobei hier als Comonomere vorzugsweise Acrylnitril, Methacrylnitril und Methylmethacrylat aufzuführen sind.

20

Bevorzugte Kern-Schale-Pfropfkautschuke enthalten einen weichen Kern und eine harte Schale oder einen harten Kern, eine erste weiche Schale und mindestens eine weitere harte Schale. Der Einbau von funktionellen Gruppen wie Carbonyl-, Carbonsäure-, Säureanhydrid-, Säureamid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppen, erfolgt hierbei vorzugsweise durch den Zusatz geeignet funktionalisierter Monomere bei der Polymerisation der letzten Schale. Geeignete funktionalisierte Monomere sind beispielsweise Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Mono- oder Diester oder Maleinsäure, tertiär-Butyl(meth-)acrylat, Acrylsäure, Glycidyl(meth-)acrylat und Vinyloxazolin. Der Anteil an Monomeren mit funktionellen Gruppen beträgt i.a. 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,25 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Kern-Schale-Pfropfkautschuks. Das Gewichtsverhältnis von weichen zu harten Bestandteilen beträgt i.a. 1:9 bis 9:1, bevorzugt 3:7 bis 8:2.

Derartige Kautschuke sind an sich bekannt und beispielsweise in der EP-A 208 187 beschrieben.

Eine weitere Gruppe von geeigneten Schlagzähmodifiern sind thermoplastische Polyester-Elastomere. Unter Polyesterelastomeren werden dabei segmentierte Copolyetherester verstanden, die langkettige Segmente, die sich in der Regel von Poly(alkylen)etherglycolen und kurzkettige Segmente, die sich von niedermolekularen Diolen und Dicarbonsäuren ableiten, enthalten. Derartige Produkte

26

sind an sich bekannt und in der Literatur, z.B. in der US-A 3 651 014, beschrieben. Auch im Handel sind entsprechende Produkte unter den Bezeichnungen Hytrel® (Du Pont), Arnitel® (Akzo) und Pelprene® (Toyobo Co. Ltd.) erhältlich.

5

Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Kautschuke eingesetzt werden.

Komponente F

10

Die erfindungsgemäßen Formmassen können als Komponente F Zusatzstoffe wie Verarbeitungshilfsmittel, Pigmente, Stabilisatoren, Flammenschutzmittel oder Mischungen unterschiedlicher Additive enthalten. Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise auch Oxidations-
15 verzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolett Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe und Weichmacher.

Deren Anteil beträgt erfindungsgemäß von 0 bis zu 40, vorzugsweise von 0 bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 0 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A bis F. Im Fall, daß es sich bei der Komponente F um Stabilisatoren handelt, beträgt der Anteil dieser Stabilisatoren üblicherweise bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 1 Gew.-%, insbesondere bis zu 0,5 Gew.-%,
25 bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F.

Pigmente und Farbstoffe sind allgemein in Mengen bis zu 6, bevorzugt bis zu 5 und insbesondere bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf die Summe von A bis F, enthalten.

30

Die Pigmente zur Einfärbung von Thermoplasten sind allgemein bekannt, siehe z.B. R. Gächter und H. Müller, Taschenbuch der Kunststoffadditive, Carl Hanser Verlag, 1983, S. 494 bis 510. Als erste bevorzugte Gruppe von Pigmenten sind Weißpigmente zu nennen
35 wie Zinkoxid, Zinksulfid, Bleiweiß ($2 \text{ PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), Lithopone, Antimonweiß und Titandioxid. Von den beiden gebräuchlichsten Kristallmodifikationen (Rutil- und Anatas-Typ) des Titandioxids wird insbesondere die Rutilform zur Weißfärbung der erfindungsgemäßen Formmassen verwendet.

40

Schwarze Farbpigmente, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4), Spinellschwarz ($\text{Cu(Cr,Fe)}_2\text{O}_4$), Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid), Kobaltschwarz und Antimonschwarz sowie
45 besonders bevorzugt Ruß, der meist in Form von Furnace- oder Gas-

27

ruß eingesetzt wird (siehe hierzu G. Benzing, Pigmente für Anstrichmittel, Expert-Verlag (1988), S. 78ff).

Selbstverständlich können zur Einstellung bestimmter Farbtöne
5 anorganische Buntpigmente wie Chromoxidgrün oder organische Buntpigmente wie Azopigmente oder Phthalocyanine erfindungsgemäß eingesetzt werden. Derartige Pigmente sind allgemein im Handel üblich.

- 10 Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind z.B. Halogenide von Metallen der Gruppe I des Periodensystems, z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-Halogenide, zum Beispiel Chloriden, Bromiden oder Iodiden. Weiterhin können Zinkfluorid und
15 Zinkchlorid verwendet werden. Ferner sind sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, substituierte Vertreter dieser Gruppe, sekundäre aromatische Amine, gegebenenfalls in Verbindung mit phosphorhaltigen Säuren bzw. deren Salze, und Mischungen dieser Verbindungen, vorzugsweise in Konzentrationen bis zu 1 Gew.%,
20 bezogen auf das Gewicht der Mischung A bis F, einsetzbar.

Als eine besonders bevorzugte Komponente F wird den erfindungsgemäßen Formmassen Kupfer-(I)-chlorid, Kupfer-(I)-bromid oder Kupfer-(I)-iodid oder deren Mischungen zugesetzt. Bevorzugt wird
25 Kupfer-(I)-iodid verwendet. Die dabei eingesetzte Menge beträgt im allgemeinen bis zu 1,0, vorzugsweise bis zu 0,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von A bis F.

Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte
30 Resorcine, Salicylate, Benzotriazole und Benzophenone, die im allgemeinen in Mengen bis zu 2 Gew.-% eingesetzt werden.

Gleit- und Entformungsmittel, die in der Regel in Mengen bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind
35 Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Es können auch Salze des Calciums, Zinks oder Aluminiums der Stearinsäure sowie Dialkylketone, z.B. Distearylketon, eingesetzt werden.

40

Als weitere Zusatzstoffe kommen Nukleierungsmittel wie beispielsweise Talkum in Betracht.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können nach an sich bekannten
45 Verfahren, beispielsweise mittels Extrusion, hergestellt werden.

Die Formmassen können z.B. hergestellt werden, indem man die Ausgangskomponenten in üblichen Mischvorrichtungen wie Schneckenextrudern, vorzugsweise Zweischneckenextrudern, Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen sowie Knetern mischt und anschließend extrudiert. Üblicherweise wird das Extrudat nach der Extrusion abgekühlt und zerkleinert.

Die Reihenfolge der Mischung der Komponenten kann variiert werden, so können zwei oder ggf. drei Komponenten vorgemischt werden, es können aber auch alle Komponenten gemeinsam gemischt werden.

Um eine möglichst homogene Formmasse zu erhalten, ist eine intensive Durchmischung vorteilhaft. Dazu sind im allgemeinen mittlere Mischzeiten von 0,2 bis 30 Minuten bei Temperaturen von 280 bis 370°C, bevorzugt 290 bis 360°C, erforderlich.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich dadurch aus, daß sie schon bei vergleichsweise geringen Anteilen von Anhydridendgruppen als Verträglichkeitsvermittler eine gute Verträglichkeit von Polyarylenethersulfon und Polyamid und somit eine gute Zähigkeit aufweisen, beziehungsweise daß sie gegenüber bekannten Formmassen bei vergleichbar hohen Anteilen von Anhydridendgruppen als Verträglichkeitsvermittlern eine verbesserte Verträglichkeit von Polyarylenethersulfon und Polyamid und somit eine verbesserte Zähigkeit aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich zur Herstellung von Formteilen, Folien oder Fasern, die beispielsweise als Haushaltsartikel, elektrische oder elektronische Bauteile oder medizinisch-technische Geräte verwendet werden. Sie eignen sich insbesondere für die Herstellung von Formteilen im Fahrzeugsektor, insbesondere im Automobilbereich. Beispielhaft sind Saugrohre, Wasserkästen, Gehäuse, Lüftungsrohre, Befestigungsteile, Manschetten oder Lüfterräder zu nennen.

Beispiele

Untersuchungsmethoden:

Die Viskositätszahl (VZ [ml/g]) der Polyarylenethersulfone wurde in 1 gew.-% iger Lösung von N-Methylpyrrolidon bei 25°C ermittelt.

Die Viskositätszahl (VZ [ml/g]) der Polyamide wurde nach DIN 53 727 an 0,5 gew.-% iger Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C bestimmt.

29

Die Wärmeformbeständigkeit der Proben wurde mittels der Vicat-Erweichungstemperatur (Vicat B [°C]) ermittelt. Diese wurde nach DIN 53 460 mit einer Kraft von 49,05 N und einer Temperatursteigerung von 50 K/h an Normkleinstäben ermittelt.

5

Die Schlagzähigkeit (a_n [kJ/m²]) wurde an ISO-Stäben nach ISO 179 1eU bestimmt.

Die Kerbschlagzähigkeit (a_k [kJ/m²]) wurde an ISO-Stäben nach ISO 10 179 1eA bestimmt.

Die Fließfähigkeit (MVI [ml/10']) wurde nach DIN 53 735 bei 260°C und einer Belastung von 5 kg bestimmt.

15 Der Gehalt an Anhydridendgruppen der Polyarylenethersulfone [Gew.-% bezogen auf Gewicht der Komponente C] wurde mittels quantitativer IR-Absorptionsspektroskopie bestimmt. Dabei wurde eine Eichkurve verwendet, welche an Mischungen aus Phthalsäureanhydrid und Komponente A mit definierter Zusammensetzung bestimmt wurde.

20 Es wurde jeweils die Peakhöhe der Absorption bei 1770 cm⁻¹ verwendet. Es wurden jeweils 10 Gew.-%ige Lösungen der zu untersuchenden Proben in Dimethylformamid in Meßküvetten mit einer Schichtdicke von 76 µm unter Verwendung von Calciumfluorid-Fenstern eingesetzt.

25

Herstellung der Formmassen

Komponente A

30 Als Polyarylenethersulfon A1 wurde eines mit wiederkehrenden Einheiten der Formel I₂, Ultrason® S 2010, Handelsprodukt der BASF Aktiengesellschaft, eingesetzt. Dieses Produkt ist charakterisiert durch eine Viskositätszahl von 56 ml/g, gemessen in 1 %-iger NMP-Lösung bei 25°C.

35

Komponente B

Als Polyamid B1 wurde ein Polyamid 6, erhalten aus ε-Caprolactam, mit einer Viskositätszahl von 150 ml/g verwendet.

40

Komponente C

Komponente C1 (zum Vergleich) wurde durch nucleophile aromatische Polykondensation wie folgt hergestellt:

45

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 143,54 g Dichlordiphenylsulfon und 114,14 g Bisphenol A in 500 ml N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 71,87 g wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt. Diese Mischung wurde bei Atmosphärendruck unter ständigem Abdestillieren des Reaktionswassers und N-Methylpyrrolidon zunächst 1 h auf 180°C erhitzt und anschließend 4,5 h bei 190°C weiter umgesetzt. Anschließend wurden der Mischung 4,32 g 4-Fluorphthalsäureanhydrid und 1,51 g Kaliumfluorid zugesetzt und die Reaktion 0,5 h bei 190°C weitergeführt. Nach Abkühlung auf 130°C wurde der Ansatz durch Zugabe von 500 ml N-Methylpyrrolidon verdünnt, die festen Bestandteile durch Filtration abgetrennt und das Polyarylenethersulfon durch Fällung in Wasser isoliert. Nach dreimaliger Extraktion mit Wasser wurde das Polymer im Vakuum bei 160°C getrocknet. Die Viskositätszahl VZ des Produkts C1 lag bei 54,4 ml/g, der Gehalt an Phthalsäureanhydridendgruppen betrug 1,01 Gew.-%.

Komponente C2 (zum Vergleich) wurde durch nucleophile aromatische Polykondensation wie folgt hergestellt:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 143,54 g Dichlordiphenylsulfon und 114,14 g Bisphenol A in 500 ml N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 71,87 g wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt. Diese Mischung wurde bei Atmosphärendruck unter ständigem Abdestillieren des Reaktionswassers und N-Methylpyrrolidon zunächst 1 h auf 180°C erhitzt und anschließend 3 h bei 190°C weiter umgesetzt. Anschließend wurden der Mischung 8,64 g 4-Fluorphthalsäureanhydrid und 3 g Kaliumfluorid zugesetzt und die Reaktion 0,5 h bei 190°C weitergeführt. Nach Abkühlung auf 130°C wurde der Ansatz durch Zugabe von 500 ml N-Methylpyrrolidon verdünnt, die festen Bestandteile durch Filtration abgetrennt und das Polyarylenethersulfon durch Fällung in Wasser isoliert. Nach dreimaliger Extraktion mit Wasser wurde das Polymer im Vakuum bei 160°C getrocknet. Die Viskositätszahl VZ des Produkts C2 lag bei 39,2 ml/g, der Gehalt an Phthalsäureanhydridendgruppen betrug 1,35 Gew.-%.

35

Komponente C3 (zum Vergleich) wurde durch nucleophile aromatische Polykondensation wie folgt hergestellt:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 284,55 g Dichlordiphenylsulfon und 228,28 g Bisphenol A in 1000 ml N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 143,74 g wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt. Diese Mischung wurde bei Atmosphärendruck unter ständigem Abdestillieren des Reaktionswassers und N-Methylpyrrolidon zunächst 1 h auf 180°C erhitzt und anschließend 6 h bei 190°C weiter umgesetzt. Anschließend wurden der Mischung 18,62 g 4-Fluorphthalsäureanhydrid und 6,51 g Kaliumfluorid zugesetzt und die Reaktion 0,5 h bei 190°C weitergeführt. Nach Abkühlung auf 130°C wurde der Ansatz

31

- durch Zugabe von 1000 ml N-Methylpyrrolidon verdünnt, die festen Bestandteile durch Filtration abgetrennt und das Polyarylenethersulfon durch Fällung in Wasser isoliert. Nach dreimaliger Extraktion mit Wasser wurde das Polymer im Vakuum bei 160°C getrocknet.
- 5 Die Viskositätszahl VZ des Produkts C3 lag bei 64,6 ml/g, der Gehalt an Phthalsäureanhydridendgruppen betrug 1,14 Gew.-%.

Komponente C4 wurde durch nucleophile aromatische Polykondensation wie folgt hergestellt:

10

- Unter Stickstoffatmosphäre wurden 274,65 g Dichlordiphenylsulfon, 221,43 g Bisphenol A und 6,12 g 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethan in 1000 ml N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 143,74 g wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt. Diese Mischung wurde bei Atmosphärendruck unter ständigem Abdestillieren des Reaktionswassers und N-Methylpyrrolidon zunächst 1 h auf 180°C erhitzt und anschließend 5 h bei 190°C weiter umgesetzt. Anschließend wurden der Mischung 56,52 g 4-Fluorphthalsäureanhydrid zugesetzt und die Reaktion 0,5 h bei 190°C weitergeführt. Nach Abkühlung auf 130°C
- 20 wurde der Ansatz durch Zugabe von 1000 ml N-Methylpyrrolidon verdünnt, die festen Bestandteile durch Filtration abgetrennt und das Polyarylenethersulfon durch Fällung in Wasser isoliert. Nach dreimaliger Extraktion mit Wasser wurde das Polymer im Vakuum bei 160°C getrocknet. Die Viskositätszahl VZ des Produkts C4 lag bei
- 25 35,1 ml/g, der Gehalt an Phthalsäureanhydridendgruppen betrug 3,6 Gew.-%.

- Die Komponenten wurden in einem Zweiwellenextruder bei einer Maschtemperatur von 270 bis 300°C gemischt. Die Schmelze wurde durch
- 30 ein Wasserbad geleitet und granuliert.

Die Formmassen wurden bei 270°C verarbeitet. Die Formtemperatur war jeweils 80°C.

- 35 Die Zusammensetzung der Formmassen und die Ergebnisse der Prüfungen sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

40

45

Tabelle 1:

Formmasse	V1	V2	V3	V4	5	V6	V7	8
Zusammensetzung [Gew.-%]:								
5 A1	20	15	15	15	15	11	12	17,5
B1	80	80	80	80	80	80	80	80
C1	-	5	-	-	-	9	-	-
C2	-	-	5	-	-	-	-	-
C3	-	-	-	5	-	-	8	-
10 C4	-	-	-	-	5	-	-	2,5
Eigenschaften:								
Vicat B [°C]	193	192	192	192	192	192	192	192
15 a_n [kJ/m ²]	29	352	347	398	391	401	401	402
a_k [kJ/m ²]	1,4	3,0	2,9	3,3	4,8	3,9	3,5	4,9
20 MVI [ml/10']	80	67	72	61	73	58	53	75

Die mit vorangestelltem V benannten Formmassen wurden zum Vergleich angeführt.

25 Die Formmassen V2 bis 5 enthielten jeweils den gleichen Gewichtsanteil an Komponente C. Die Formmassen V6 bis 8 enthielten jeweils den gleichen Gewichtsanteil Anhydridendgruppen.

30 Die Versuche belegen, daß die erfindungsgemäßen Formmassen gegenüber den bekannten Formmassen schon bei deutlich verringerten Anteilen von Anhydridendgruppen als Verträglichkeitsvermittler eine vergleichbar gute Verträglichkeit von Polyarylenethersulfon und Polyamid und somit eine vergleichbar gute Zähigkeit aufweisen, beziehungsweise daß die erfindungsgemäßen Formmassen bei vergleichbar hohen Anteilen von Anhydridendgruppen als Verträglichkeitsvermittlern eine gegenüber den bekannten Formmassen verbesserte Verträglichkeit von Polyarylenethersulfon und Polyamid

35 und somit eine verbesserte Zähigkeit aufweisen.

40

45

Patentansprüche

1. Formmassen, enthaltend

5

A) 1 bis 98,5 Gew.-% mindestens eines Polyarylenethersulfons,

10

B) 1 bis 98,5 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyamids,

C) 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens eines Polyarylenethersulfons,

15

enthaltend 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente C, sich von einer Verbindung X ableitende Einheiten, wobei Verbindung X drei oder mehr als drei Hydroxy- oder Halogensubstituenten enthält, welche unabhängig voneinander direkt an einen aromatischen Ring gebunden und unter den Bedingungen der Polyarylenethersulfonsynthese substituierbar sind,

20

und weiterhin enthaltend Anhydridendgruppen,

25

D) 0 bis 60 Gew.-% mindestens eines Füllstoffs,

E) 0 bis 40 Gew.-% mindestens eines schlagzähmodifizierenden Kautschuks und

30

F) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer unterschiedlicher Zusatzstoffe,

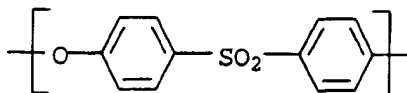
wobei die Gewichtsprozentage der Komponenten A bis F zusammen 100 % ergeben.

35

2. Formmassen nach Anspruch 1, worin die Polyarylenethersulfone A

40

0 bis 100 Mol-% wiederkehrende Einheiten



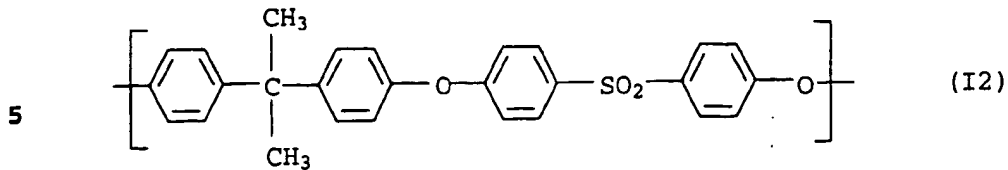
(II1)

45

und

34

0 bis 100 Mol-% wiederkehrende Einheiten



enthalten.

10

3. Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 2, worin die Komponente B ein teilaromatisches Polyamid ist.

15 4. Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 2, worin die Komponente B ein aliphatisches Polyamid ist.

5. Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 4, worin die Polyarylenethersulfone C

20 0 bis 100 Mol-% wiederkehrende Einheiten der Formel I1,
0 bis 100 Mol-% wiederkehrende Einheiten der Formel I2,

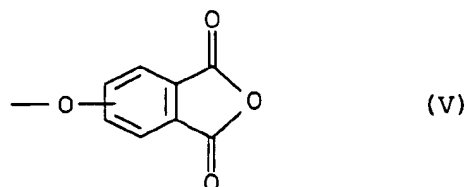
wobei die Stoffmengenprozent wiederkehrender Einheiten der Formeln I1 und I2 zusammen 100 Mol-% ergeben, und

25

0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente C, sich von einer Verbindung X ableitende Einheiten, wobei Verbindung X drei oder mehr als drei Hydroxy- oder Halogensubstituenten enthält, welche unabhängig voneinander
30 direkt an einen aromatischen Ring gebunden und unter den Bedingungen der Polyarylenethersulfonsynthese substituierbar sind,

und weiterhin Anhydridendgruppen der Formel V

35



40

enthalten.

45

35

6. Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 5, worin die Polyarylene-ethersulfone C 0,05 bis 7,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente C, sich von einer Verbindung X ableitende Einheiten enthält.

5

7. Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 6, worin die Polyarylene-ethersulfone C sich von 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethan als Verbindung X ableitende Einheiten enthalten.

- 10 8. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten A bis F gemischt werden.

9. Verwendung der Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur
15 Herstellung von Formteilen, Folien oder Fasern.

10. Formteile, Folien oder Fasern, erhältlich aus den Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7.

- 20 11. Formteile, Folien oder Fasern gemäß Anspruch 10, die Bestandteile von Haushaltsartikeln, elektronischen Bauteilen, medizinisch-technischen Geräten oder Kraftfahrzeugbauteilen sind.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/10959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L81/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 199 61 040 A (BASF AG) 21 June 2001 (2001-06-21) cited in the application page 2, line 1 -page 12, line 14; claims 1-6,10,11; table 1 ----	1-11
Y	DE 17 68 620 A (BAYER AG) 18 November 1971 (1971-11-18) cited in the application page 1 -page 3; claim 1; example 3 ----	1-11
A	EP 0 702 058 A (BASF AG) 20 March 1996 (1996-03-20) the whole document ----- -/-	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 January 2003

Date of mailing of the international search report

21/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zeslawski, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/10959

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE 100 09 647 A (BASF AG) 6 September 2001 (2001-09-06) page 1, column 1 -page 11, column 15; claims 1-9; table 1 -----</p>	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/10959

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19961040	A	21-06-2001	DE 19961040 A1	21-06-2001
			WO 0144370 A1	21-06-2001
			EP 1242538 A1	25-09-2002
DE 1768620	A	18-11-1971	DE 1768620 A1	18-11-1971
EP 0702058	A	20-03-1996	DE 4429107 A1	22-02-1996
			DE 59506980 D1	11-11-1999
			EP 0702058 A1	20-03-1996
			JP 8067812 A	12-03-1996
			US 5639833 A	17-06-1997
DE 10009647	A	06-09-2001	DE 10009647 A1	06-09-2001
			WO 0164792 A1	07-09-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10959

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08L81/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 199 61 040 A (BASF AG) 21. Juni 2001 (2001-06-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 1 -Seite 12, Zeile 14; Ansprüche 1-6,10,11; Tabelle 1 ---	1-11
Y	DE 17 68 620 A (BAYER AG) 18. November 1971 (1971-11-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 1 -Seite 3; Anspruch 1; Beispiel 3 ---	1-11
A	EP 0 702 058 A (BASF AG) 20. März 1996 (1996-03-20) das ganze Dokument --- -/--	1-11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

a Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Januar 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/01/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Zeslawski, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10959

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DE 100 09 647 A (BASF AG) 6. September 2001 (2001-09-06) Seite 1, Spalte 1 -Seite 11, Spalte 15; Ansprüche 1-9; Tabelle 1 -----</p>	1-11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10959

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19961040 A	21-06-2001	DE 19961040 A1	21-06-2001
		WO 0144370 A1	21-06-2001
		EP 1242538 A1	25-09-2002
DE 1768620 A	18-11-1971	DE 1768620 A1	18-11-1971
EP 0702058 A	20-03-1996	DE 4429107 A1	22-02-1996
		DE 59506980 D1	11-11-1999
		EP 0702058 A1	20-03-1996
		JP 8067812 A	12-03-1996
		US 5639833 A	17-06-1997
DE 10009647 A	06-09-2001	DE 10009647 A1	06-09-2001
		WO 0164792 A1	07-09-2001

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.